

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭55—104469

⑫ Int. Cl.³
C 23 C 3/00

識別記号

庁内整理番号
7011—4K

⑬ 公開 昭和55年(1980)8月9日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全12頁)

⑭ 溶液の自己監視

⑮ 特 願 昭55—3466

⑯ 出 願 昭55(1980)1月16日

優先権主張 ⑰ 1979年2月5日 ⑱ 米国(US)
⑲ 9542

⑳ 発 明 者 マイケル・ギュラ
アメリカ合衆国マサチューセツ
ツ州01770 シャーボーン・アイ
ビー・レーン24

㉑ 発 明 者 バリー・エイ・ハートネット
アメリカ合衆国マサチューセツ
ツ州01532 ノースボロ・メイナ
ード・ストリート621

㉒ 出 願 人 シツプレー・カンパニー・イン
コーポレーテッド
アメリカ合衆国マサチューセツ
ツ州ニュートン・ワシントン・
ストリート2300

㉓ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明 細 書

1. [発明の名称]

溶液の自己監視

2. [特許請求の範囲]

1. 無電解めつき溶液から金属をめつきし、光を該溶液と着色剤に通し、該着色剤は溶液中のめつき金属が光を吸収および透過するスペクトルの部分と異なるスペクトルの部分において光を吸収および透過するように選び、これによつてめつき溶液の感知した色はめつき金属の濃度の変化とともに変化し、そして該溶液の色をめつき金属の濃度と相互に関係づけることを特徴とする無電解めつき溶液を使用しかつ金属がめつきされる間無電解めつき溶液中のめつき金属の濃度を監視する方法。

2. 着色剤による溶液中の色成分の光学濃度はめつき溶液からの金属のめつきの間本質的に一定である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 溶液中の着色剤およびめつき金属は少なくとも50ミリミクロンだけ離れた波長において

最大透過率を有し、そして溶液中のめつき金属の最大透過率の波長は着色剤による最大吸収の波長の50ミリミクロン以内にある特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 最大透過率の波長は少なくとも100ミリミクロン離れており、そして溶液中のめつき金属の最大透過率の波長は着色剤による最大吸収の波長に実質的に一致する特許請求の範囲第3項記載の方法。

5. 着色剤は可視スペクトルの黄領域における光を透過し、そして青領域における最大吸収を有する特許請求の範囲第2項記載の方法。

6. 着色剤はめつき溶液に対して外部に存在する特許請求の範囲第2項記載の方法。

7. 着色剤はフィルターである特許請求の範囲第5項記載の方法。

8. フィルターは黄色フィルターである特許請求の範囲第7項記載の方法。

9. 着色剤はめつき溶液内に存在する特許請求の範囲第2項記載の方法。

(1)

(2)

10. 着色剤の光学濃度は溶液中で実質的に一定濃度を有する着色剤の使用により実質的に一定にとどまる特許請求の範囲第2項記載の方法。
11. 着色剤は黄色染料である特許請求の範囲第10項記載の方法。
12. 着色剤はメタルオレンジである特許請求の範囲第10項記載の方法。
13. 溶液の色とめつき溶液の濃度との相互の関係づけは溶液の色を色標準と比較することによつて行う特許請求の範囲第2項記載の方法。
14. 使用する色標準はめつき金属がその初めの濃度から約60%~80%の間に減少したときのめつき溶液の色である特許請求の範囲第13項記載の方法。
15. 溶液中の着色剤の濃度は、めつき金属がその初めの濃度の約60%~80%に減少したとき、色の感知を容易とするのに十分であるが、めつき金属が100%の濃度にあるとき、実質的な色変化を起こすのに不十分である特許請求の範囲第11項記載の方法。

(3)

記載の方法。

22. フィルターは黄色である特許請求の範囲第17項記載の方法。
23. 着色剤はめつき溶液内に存在し、そして光学濃度はその濃度を一定に維持することによつて一定に保持されている特許請求の範囲第17項記載の方法。
24. 着色剤は黄色染料である特許請求の範囲第23項記載の方法。
25. 溶液の色と銅の濃度との間の相互の関係づけは、溶液中の銅濃度がその初めの濃度の約60%~80%の間に減少したときの溶液の色に一致する緑の色標準と溶液の色を比較することによつて行う特許請求の範囲第17項記載の方法。
26. 溶けた着色剤の濃度は、めつき金属がその初めの濃度の約60%~80%に減少したとき、色の感知を容易とするのに十分であるが、溶液中の銅が100%の濃度にあるとき、実質的な色変化を起こすのに不十分である特許請求

(5)

16. めつき金属が銅である特許請求の範囲第1項記載の方法。
17. 着色剤による溶液中の色成分の光学濃度はめつき溶液からの銅のめつきの間本質的に一定である特許請求の範囲第16項記載の方法。
18. 溶けた着色剤および銅は少なくとも50ミリミクロンだけ越えた波長において最大透過率を有し、そして銅の最大透過率の波長は着色剤による最大吸収の波長の50ミリミクロン以内にある特許請求の範囲第17項記載の方法。
19. 最大透過率の波長は少なくとも100ミリミクロン越えており、そして溶けた銅の最大透過率の波長は着色剤による最大吸収の波長に実質的に一致する特許請求の範囲第18項記載の方法。
20. 着色剤は可視スペクトルの黄緑域における光を透過し、そして青緑域における最大吸収を有する特許請求の範囲第17項記載の方法。
21. 着色剤はめつき溶液に対して外部に存在するフィルターである特許請求の範囲第17項

(4)

の範囲第17項記載の方法。

27. 追加の工程として、溶液の色が色標準と一致したとき銅および他の溶液成分を補充して実質的にそれらの初めの濃度とする工程をさらに含む特許請求の範囲第25項記載の方法。
28. 溶液中の監視する成分が溶液の使用の間濃度を変化させ、そして溶液中に溶けたとき溶液に色を付与する、溶液中に溶けた成分の濃度を監視する方法において、該溶液を使用して監視する成分の濃度を変化させ、溶液と着色剤との両方に光を透過させ、ここで着色剤は溶液の使用の間実質的に一定の光学濃度を維持し、そして溶けた監視する成分が光を吸収および透過する可視スペクトルの部分と異なるスペクトルの部分において光を吸収および透過し、これによつて溶液の感知される色は監視する成分の濃度の変化とともに変化し、そして溶液の色を監視する成分の濃度に相互に関係づけることを特徴とする方法。
29. 溶けた着色剤および溶液中の監視する成

(6)

分は少なくとも50ミリミクロンだけ離れた波長において最大透過率を有し、そして監視する成分の最大透過率の波長は着色剤の最大吸収の波長の50ミリミクロン以内にある特許請求の範囲第28項記載の方法。

30. 着色剤は溶液に対して外部のフィルターである特許請求の範囲第28項記載の方法。

31. 着色剤はめつき溶液内に存在する特許請求の範囲第28項記載の方法。

32. 着色剤は溶液中の残りの成分と垂直方向に反応しない染料である特許請求の範囲第28項記載の方法。

33. 溶液の色と監視する成分の濃度との相互の関係づけは溶液の色を色検準と比較することによつて行う特許請求の範囲第28項記載の方法。

34. 溶けた着色剤の濃度は、監視する成分の濃度が前もつて決定したレベルに変化したとき、色変化を感知するのに十分である特許請求の範囲第32項記載の方法。

(7)

の最大透過率の波長は着色剤の最大吸収の波長の50ミリミクロン以内にある特許請求の範囲第39項記載の溶液。

41. 最大透過率の波長は少なくとも100ミリミクロン離れており、そして溶けためつき金属の最大透過率の波長は着色剤による最大吸収の波長に実質的に一致する特許請求の範囲第3項記載の溶液。

42. めつき金属は銅である特許請求の範囲第40項記載の溶液。

43. 着色剤は可視スペクトルの青領域において最大吸収を有する特許請求の範囲第42項記載の溶液。

44. 着色剤は黄色染料である特許請求の範囲第43項記載の溶液。

45. 染料はメタルオレンジである特許請求の範囲第44項記載の溶液。

46. 染料は銅の濃度がその初めの濃度の60%~80%に減少するときめつき溶液を緑色として容易に感知させるのに十分であるが、銅が

(8)

35. 溶液は金属をエッチングする溶液である特許請求の範囲第28項記載の方法。

36. 溶液は金属めつき溶液である特許請求の範囲第28項記載の方法。

37. 金属めつき溶液は無電解めつき溶液である特許請求の範囲第36項記載の方法。

38. 無電解めつき溶液は銅めつき溶液である特許請求の範囲第37項記載の方法。

39. めつき金属源、それ用の還元剤、錯化剤およびpH調整剤からなる無電解めつき溶液において、溶液中の着色剤を含み、該着色剤は溶液中で実質的に一定の光学濃度をもち、溶液中の他の成分と逆に反応せず、そして溶液中のめつき金属が光を吸収および透過する可視スペクトルの部分と異なるスペクトルの部分において光を吸収および透過することを特徴とする無電解めつき溶液。

40. 溶液中の着色剤およびめつき金属は少なくとも50ミリミクロンだけ離れた波長において最大透過率を有し、そして溶けためつき金属

(8)

その初めの濃度の100%であるとき溶液の色を実質的に変化させるのに不十分である量で存在する特許請求の範囲第44項記載の溶液。

47. めつき金属はニッケルである特許請求の範囲第40項記載のめつき溶液。

48. 着色剤は可視スペクトルの黄領域に最大透過率を有する特許請求の範囲第47項記載のめつき溶液。

49. 着色剤はニッケルの濃度が初めの濃度の60%~80%に減少したときめつき溶液を黄-緑色として容易に感知させるのに十分であるが、ニッケルがその初めの濃度の100%であるとき溶液の色を実質的に変化させるのに不十分である量で存在する特許請求の範囲第47項記載の溶液。

50. 白色光源、溶液の使用の濃度を変化する成分を含有する溶液、着色剤および色変化を感知できる受容体からなる組み合わせにおいて、該組み合わせは白色光源が光を溶液および着色剤を通して受容体へ透過するように配置されて

04

あり、濃度変化を行う溶液中の該成分は溶液に色を付与し、そして該着色剤は溶液の使用の間一定の光学濃度を維持することができ、そして濃度を変化する成分が光を吸収および透過するスペクトルの部分と異なるスペクトルの部分において光を吸収および透過することができ、これによつて受容体へ透過する光は濃度を変化する成分の濃度の変化とともに色を変化することを特徴とする組み合わせ。

51. 着色剤と濃度を変化する溶けた成分は少なくとも50ミリミクロン離れた波長において最大透過率を有し、そして溶液中の変化を行う成分の最大透過率の波長は着色剤の最大吸収の波長の50ミリミクロン以内にある特許請求の範囲第50項記載の組み合わせ。

52. 最大透過率の波長は少なくとも1000ミリミクロン離れており、そして濃度を変化する成分の最大透過率の波長は着色剤の最大吸収率の波長と實質的に一致する特許請求の範囲第51項記載の組み合わせ。

01

の使用とともにその濃度が変化するとき、監視することに関する。

多くの溶液は、その使用とともに濃度を変化する溶けた成分を含有する。このような溶液のため、濃度を変化する溶液成分の濃度を周期的にまたは連続的に測定することはしばしば望ましく、あるいは必要である。たとえば、変化する成分の濃度が一定の前もつて決定したレベルに到達するとき、成分を補充または除去して、その濃度がそのほぼ初めのレベルにもどるようにすることが必要であることがある。補充は金属めつき溶液、典型的には無電流金属めつき溶液、たとえば、米国特許第3,728,137号(無電流銅めつきについて)および同第3,719,508号(無電流ニッケルめつきについて)、両方とも引用によつてここに加える、に記載されているもの、を用いるとき、ことに必要である。このような溶液では、めつき金属は支持体上への析出により消費されるので、溶液の性質は、たとえば、めつき速度の低下および析出物の性質の変化により、変化される。このよう

03

53. 析色剤はフィルターである特許請求の範囲第50項記載の組み合わせ。

54. 着色剤は溶液中に溶けている特許請求の範囲第50項記載の組み合わせ。

55. 着色剤は溶液内の他の成分と懸い方向に反応しない薬料である特許請求の範囲第54項記載の組み合わせ。

56. 受容体は目である特許請求の範囲第50項記載の組み合わせ。

57. 溶液は金属めつき溶液である特許請求の範囲第50項記載の組み合わせ。

58. 金属めつき溶液は無電流銅めつき溶液である特許請求の範囲第57項記載の組み合わせ。

59. 溶液は金属のエツタング溶液である特許請求の範囲第50項記載の組み合わせ。

60. 金属めつき溶液は無電流ニッケルめつき溶液である特許請求の範囲第57項記載の組み合わせ。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、溶液中に溶けた成分の濃度を、溶液

04

な変化を避けるため、これらの溶液を周期的に補充し、これによつて消費されうる成分、たとえば、めつき金属をそれらの初めの濃度レベルにもどす。金属をエツタングするために使用する溶液、たとえば、米国特許第3,650,957号(銅のエツタングについて)、その開示を引用によつて加える、に開示されているもの、については、エツタングされた金属の濃度が望ましくないほど高いレベルになったとき、エツタング速度は減少し、望ましくない析出物がエツタングされた表面上に形成することがある。これらのエツタング剤の性質の変化を避けるため、この分野で知られている方法によりエツタングされた金属の部分の周期的に除却することが望ましい。

説明の目的で金属めつき溶液を用いるとき、このような溶液の成分の濃度を化学分析により、ある場合、米国特許第3,532,519号同第3,951,602号、同第4,002,786号および第4,096,301号、すべて引用によつてここに加える、に説明されているような高度に複雑な分

04

析計機を用いる、連続分析により、周期的に監視できることは知られている。高度に複雑な計機を用いて消費される溶液成分の濃度を監視するには、熟練した技術者と計機の高い投資を必要とする。両者とも小さなめつき会社においては実証的でなく、あるいは禁止的に高価であり、そしてすぐれた品質のめつきのために溶液成分を精確に調整することを要しない。大型のめつき設備に必要であることがしばしばある。すべてのこのような設置には、溶液の使用の間濃度を变化する溶液中の重要成分の濃度を効果的に監視し、そして技術的に熟練しないオペレーターにより容易に使用できる、低価格のシステムを提供することが望ましい。

銅めつき溶液中の銅濃度を監視するための、この分野で知られている一つのシステムは、シプレイ社 (Shipley Company, Inc.) から市販されている銅の色指示薬キットであり、これは1組の色標準、染料溶液および「比色計 (Color Comparator)」と呼ばれる簡単な装置を用いる。このシステムを

09

標準と比較することによつて監視できるめつき溶液を提供することが望ましい。このようなシステムによれば、比較的訓練を受けないオペレーターでも、溶液の使用の間の任意の時間に浴を見るか、あるいは試料を、混合しないで、必要に応じて、精度をよくするために、簡単な計測器に配置する以外は、精確な測定や他の手を使う工程を必要としないで、濃度を变化する成分の濃度を測定できるであろう。

本発明は、溶液の使用時に濃度を变化する溶液中の着色された成分の濃度を監視するための簡単な比色法を提供することである。本発明は無電流めつき溶液の金属含量の濃度を監視するためにこれに有用である。

本発明に従つて監視すべき成分は、溶液にある色を付与しなくてはならない—すなわち、この成分を含有する溶液はスペクトル吸収特性を有し、これにより白色光は吸収されるその可視スペクトルの部分と透過される部分を有し、その結果この溶液は感知できる色を有するように見える。溶液

07

用いると、銅めつき溶液中の銅の概算濃度は、めつき浴から20mlの試料を取り、これを60mlのクボシット (Dupositt®) 7012 銅色指示薬、すなわち、メタルオレンジの水溶液を加えることによつて測定される。生ずる混合物を1組の色標準と比色計を用いて視的に比較し、そしてめつき浴の補充は使用する特定の銅溶液のための補充表に従つて行う。

比色計は、有用であるが、めつき溶液から試料を取り、いくつかの段階を実施して必要な補充を決定するということを要するという点において、いくつかの問題に悩まされる。小さい大きさの試料を使用し、色指示薬と溶液試料との間の体積差が比較的大きいため、誤差が導入されやすい。したがつて、このようなシステムは、低価格であるが、ことに不正確なあるいは未熟なオペレーターの取り扱いにおいて駄目な使用されやすい。

理想的には、めつき金属の濃度を、溶液を観察することにより、あるいは溶液の試料を取り、それを追加の手を使う工程の不存在で永久的な組の

06

の光学濃度は吸収種の濃度の関数であるので、溶液の光学濃度は溶液の使用の間濃度を变化する成分の濃度とともに変化し溶液を透過する光の量も濃度の関数として变化する。

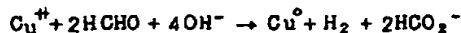
濃度を变化する成分（以後「監視する成分」という）の濃度を監視するため、監視する成分が吸収するスペクトルの部分と異なる可視スペクトルの部分を吸収する着色剤、好ましくは監視する成分の色成分である着色剤を使用する。この着色剤は、その光学濃度が溶液の使用の間一定にとどまるように使用する。その結果は監視する成分の光学濃度の変化であり、その変化は着色剤の一定の光学濃度に関する監視する濃度の関数である。それらは異なる吸収特性を有し、それゆえ異なる波長の光を透過するので、監視する成分の濃度の関数として透過した光の感知しうる色の変化が存在する。

例示の目的で、次の説明により無電流金属めつき溶液中の成分を監視するために本発明を明らかにするが、本発明は以下に詳述するように実質的

08

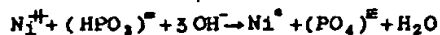
に広い用途をもつ。

無市硫磺めつき溶液は主成分として銅塩、銅の還元剤、たとえば、ホルムアルデヒド、銅を溶液中に保持するための錯化剤および水酸化物源を含有する。銅が溶液から受容表面へ析出するのを制御する反応はよく知られており、そして次の反応式によつて扱ふことができる：



この反応式に基づくと、使用の関る成分、すなわち、銅、ホルムアルデヒドおよび水酸化物が消費され、そしてこれらの3成分は一定の化学量論的比率で反応して銅めつきを生ずる。

無市硫磺ニッケルめつき溶液は主成分としてニッケル塩、ニッケル塩の還元剤、典型的には次亜リン酸塩、ニッケルを溶液中に保持するための錯化剤およびpH調整剤を含有する。ニッケルの析出を制御する主反応は等しくよく知られており、そして次の反応式によつて扱ふことができる：



上の反応式が示すように、銅溶液の場合と同じよ

49

互の関係づけを行うことができる。結局、金属含量を監視できる能力は、金属値を必要に応じて補充できるようにするばかりでなく、そして副反応を適当に考慮することにより、他の消費される成分の補充の案内として用いることができるので、めつき溶液の使用において重要である。

本発明は監視する成分の光吸収特性を利用して、溶液の使用の間の任意の時間においてその濃度を測定する。これに関して、溶液を通過する白色光の可視スペクトルの部分内の吸収により一定の色の感知が得られることは知られている。これは第1図に示されており、この図表は溶液中は単位体積当たり含有されている着色剤による吸収の結果としての色の検知または感知の表示である—すなわち、ここで2種以上の成分を溶液中に使用し、おのおのは一定成長の光を等しく吸収するのに十分な量で使用されている。第1図は、着色剤が存在しないと、可視スペクトルのいかなる部分も溶液により吸収されないため、白色光は白に見えることを、明らかにしている。単一の着色剤を加える

20

うに、この溶液の使用の関る成分、すなわち、ニッケル、次亜リン酸塩およびpH調整剤が消費され、そしてこれらの3成分は一定の化学量論的比において反応してニッケルめつきを生ずる。

用いる比較的高い濃度の錯化剤で錯化した溶液中のめつき金属は、溶液に緑い色を与え—銅めつき溶液にロイヤルブルー、そしてニッケルめつき溶液に緑色を与える。結局、溶液中の金属は、本発明の方法に従つて監視する変化する濃度の着色された成分である。

銅溶液とニッケル溶液の主化学反応を示す反応式から、溶液がめつきのために使用されるとき金属の濃度を監視することは、金属濃度を与えるばかりでなく、また化学量論に基づくと、金属の消費は還元剤とpH調整剤の消費の案内である。しかしながら、実際には副反応が起こり、これにより他の成分がめつき反応からの消費をある程度超えて消費されるので、化学量論のみの依存は補充剤の作成に使用できないが、特定の溶液の使用における経験により、金属消費と他の成分との間の相

図

と、通常の可視スペクトルの1つの部分が吸収される。例示の目的で黄色の着色剤を用いると、黄色の着色剤は青色領域を吸収するが、緑と赤を透過する。緑と赤の混合物は黄を感知させる。2種以上の着色剤を使用するとき、各着色剤が異なる領域において吸収する場合、可視スペクトルのいくつかの領域における吸収が存在する。例示の目的で再び第1図を参照すると、黄色着色剤と青-緑色着色剤との混合物を使用するとき、黄は青領域を吸収し、そして青-緑は赤領域を吸収し、その結果スペクトルの緑部分のみを透過するので、緑が現われる。

溶液中の緑色着色剤と黄色着色剤との混合物についての曲線は、図面の第2図にグラフで示されており、ここで曲線1はキシレンブルー(Xylene Blue) A Sの溶液の透過曲線であり、曲線2はキシレンライトイエロー(Xylene Light Yellow) Rの溶液の透過曲線であり、そして曲線3はこれら2つの混合物の透過曲線である。黄色染料はキシレンブルー A Sが透過する青と紫の光の透過を

21

抑え、一方青-緑の成分はマシレンライトイエローが透過するオレンジおよび赤の光を抑え、両方の着色剤が通す、発光体の緑成分を残して透過する。

例示の目的で銅めつき溶液を用いるとき、溶液中の銅化した銅は赤領域に最高の吸収特性を有し、そして青領域に最大の透過特性を有するので、銅溶液は青として感知される。図面の第3図は次の組成をもつ銅めつき溶液のための可視スペクトルである：

硫酸銅5水和物	10g
硝石酸	12g
パラホルムアルデヒド	7g
シアン化ナトリウム	0.005g
水酸化ナトリウム(28%溶液)	35ml
水	1Lとする量

銅めつき溶液の使用において、銅化された銅、すなわち、溶液中の着色された成分はめつきにより消費され、それゆえ、濃度が減少する。この濃度の減少は溶液を透過する光の可視スペクトルを

(四)

濃度であり、すなわち、銅濃度は通常その最初の濃度の約60%~100%の間、一般に80%付近に維持される。この濃度範囲内のこの溶液の光学濃度の変化は、最小であり、目で観察することが困難であり、ことに銅めつき溶液におけるように銅体の形の溶解銅のための吸光係数が比較的高い場合、困難である。

本発明によれば、着色剤は溶液の使用の間濃度を変化させる監視する成分を有する溶液と一緒に使用する。再び、例示の目的で銅めつき溶液を使用すると、銅化された銅、すなわち監視する成分が溶液の使用とともに消費されるとき、溶液は使用するとき、銅消費の濃度として濃い青から無色に変わる(第4図参照)。しかしながら、この例示において、図面の第5図に示す透過曲線を有する理想化した黄色着色剤のような着色剤を銅めつき溶液とともに使用する。この着色剤は可視スペクトルの青領域に最大吸収率と黄ないし赤領域に最大透過率を有する。それゆえ、この着色剤を透過する白色光は黄ないし黄-オレンジとして感知さ

(四)

感知しうるほど変えず、むしろ、この溶液の光学濃度、それゆえ、この溶液を透過する光の質、すなわち、溶液を透過する光の強さを変える。このことは、すべての波長の光のより多くが溶液を透過し、そして銅の濃度がゼロに近づくにつれて、この溶液の感知される色は無色に近づくことを意味する。こうして、要約すると、この溶液は100%の銅濃度において濃いすなわちロイアルブルーの外観を有し、そして銅が消費されにつれて青色として見え始めるが、青色の強さは銅のほとんどすべてが溶液からめつきされてしまうまで減少するであろう。銅含量が減少する一連の銅溶液についてのスペクトルは図面の第4図に示されており、ここで0% (100%消費)と100% (完全濃度)との間で変化する銅濃度をもつ上の銅めつき溶液について5種類のスペクトルが示されている。

溶液の光学濃度の変化は感知でき、それゆえ、めつき溶液の使用の間銅濃度の濃度として使用できるが、このような変化は、とくにめつきの間使用する両い濃度において、最もよくても不正確な

(四)

れる。光が溶液の使用の間めつき溶液と黄色着色剤の両方を通過すると、結果は青領域と黄領域の両方における吸収であり、感知される色は各領域において吸収および透過された光の量、すなわち、銅および着色剤の光学的性質の結果としての可視スペクトルの異なる部分における溶液の光学濃度に依存するであろう。第4図(種々の濃度における銅溶液による透過率を示す)および第5図(固定濃度における理想化した黄色着色剤についての透過率曲線を示す)の透過率曲線を用いて、めつき形成および黄色着色剤を透過する透過率曲線を図面の第6図に示す。

第6図は6本の曲線からなり、100%の銅および0%の銅の間の濃度における銅めつき溶液の透過率特性を示す。第4図と100%の銅濃度において、黄色着色剤を用いる、第6図とを比較すると、第6図の曲線は2つのピークを示し、これらは可視スペクトルの紫および緑の領域において最大の透過率と青およびオレンジの領域に最小の透過率を示す。透過率の曲線から感知された色を

(四)

精確に予測することは困難であるが、実際には感知された色が緑青色であろうことを証明した。比較により、ただ1つのピークが第4図の100%濃度の曲線について示される。

第6図をさらに参照すると、銅濃度がさらに減少するとき、黄およびオレンジの領域における吸収が減少し、その結果多くの黄およびオレンジの光が透過する。この結果感知する色の変化が現われ、溶液は緑青から緑に変わる。緑の領域への移動は、黄色着色剤によるスペクトルの青領域における吸収が一定にとどまるが、銅の濃度が減少した結果、スペクトルのオレンジおよび黄の領域における銅による吸収が減少したためである。こうして、黄の光の透過量は青の光の透過量に關して増加するので、黄が多くなり、緑が感知される。さらに銅が減少し、そして黄領域内の吸収がさらに減少すると、多くの黄の光が透過し、そして溶液は色が緑から緑味黄ないしゼロ銅濃度における黄に連続して変化しつづける。無銅銅溶液について、銅含量はゼロに近づいたに減少することはない。

図

銅濃度および化学的反応性を除く、着色剤についての標準は、そのスペクトル吸収特性である。着色剤と監視する成分は、可視スペクトルの異なる領域において光を吸収すべきであり、好ましくは互いに余色の物質である。これに關して、着色剤と監視する成分の最大吸収は少なくとも50ミリミクロン、好ましくは少なくとも100ミリミクロンの波長で離れているべきである。本発明の好ましい態様において、監視する成分は着色剤の最大吸収の波長の50ミリミクロン以下、好ましくは25ミリミクロン以下、最も好ましくは着色剤の最大吸収と實質的に一致する波長において、最大の透過率を有する。監視する成分の最大透過率の波長と着色剤の最大の吸収率の波長が一致すると、色変化を濃度の函数としていつそう容易に感知することができ、そして着色剤の濃度を低くすることができる。

上に關すると、混合物が濃度とともに色を変化するかぎり、着色剤はスペクトルの紫外または赤外の部分において光を吸収できる。

図

く、そしてゼロ濃度に対する参照は例示のみの目的である。

監視する成分が濃度を変化するとき色変化を起こすために使用する着色剤は、透過光が溶液と着色剤の両方を通過するかぎり、溶液に対し外部にあるいは溶液内に存在することができる。これに關して、着色剤は溶液を通過する光と目との間に配置され、一定の望む波長の光を吸収する溶液に対して外部のフィルターであることができる。フィルターを使用する場合、変化を行う溶液成分はフィルターを通して溶液を見、変化を観察することによつて監視される。別法として、着色剤は、たとえば、染料を溶液に溶かすことによつて、直接溶液に加えることができる。着色剤が内部にある場合、着色剤はその光吸収特性ばかりでなく、またその溶解度および化学的特性についても同じように選択されるであろう。着色剤を溶液に加えるとき、着色剤は溶液に結び、そして溶液中に含有される他の反応成分と悪い方向に反応すべきではない。

図

着色剤は溶液に直接加えることができ、溶液中のその濃度はその光学的性質、とくに着色剤の最大透過率が存在する波長における溶液の光学濃度に依存する。本発明の目的に對して、たいていの着色剤は溶液内で化学反応に参加せず、それゆゑ、性質が汚染物質であるので、観察しうる色変化の目的に合致するできるだけ低い濃度の着色剤を使用することが望ましい。着色剤の量を決定するガイドラインは、監視する成分が溶液の使用の間濃度を増加するが、あるいは減少するかどうかに依存する。使用の間濃度を減少する溶液について、好ましくは、着色剤は溶液が監視する成分の100%の濃度にあるときそれを加えた溶液の色を實質的に変化させるのには不十分であるが、監視する成分の濃度がその初めの濃度から一定の割合もつて決定したレベルに変化したとき、たとえば、その初めの濃度から20%減少したとき感知しうる色変化を起こすのに十分である量で使用する。

使用の間濃度を増加する監視する成分を含有する溶液について、着色剤の量は監視する成分が前

図

もつて決定した最高レベルに到達した点において溶液の初めの色と感知しうる程度に異なる色の溶液を生ずる量である。エツタンジされた成分が一定の前もつて決定したレベルに到達したとき、溶液が感知しうる程度に異なる色をもつように、十分な増色剤を加えるべきである。

上のガイドラインを用いると、増色剤濃度の実験的決定を使用できる。1つの方法は2種類の溶液を調製することからなり、一方の溶液は溶液の使用を停止する前もつて決定した濃度で監視する成分を含有し、他方の溶液は初めの濃度で監視する成分を含有する。再び、例示の前で銅めつき溶液を用いると、第1めつき溶液は100モ濃度で銅を用いて調製し、そして第2めつき溶液は典型的には補充する濃度に希釈した銅、たとえば、もとの銅濃度の80モの濃度の銅を用いて調製する。等量の増色剤を各溶液に加えて、100モの溶液と80モの溶液との間の色の差が容易に感知されるようにする。例示の目的でエツタンジ溶液を用いると、2種類の溶液を再び使用し、一方の溶液

00

色味の緑を経て変化する。管中の溶液を色表と一致させると、銅濃度について連続な読みが得られる。別の態様において、図面の第7図をさらに参照すると、この管を黄色とし、溶液に増色剤を含有させないようにすることができ、同じ色表と相互の関係を使用する。

本発明を次の実施例を参照しながらさらに説明する。

実施例 1

水中のメタルオレンジの1モ溶液の8ℓを、前述の配合を有する銅めつき溶液の1ℓに加える。メタルオレンジの透過率曲線は、図面の第8図に表わされている。メタルオレンジの添加により銅めつき溶液は緑青色に変わる。メタルオレンジを添加した後、この溶液を室温で使用して触媒添加エポキシ層板を約0.25平方フィート(232cm²)/ℓの処理量でめつきし、この浴を使用する間溶液の色を観察する。この浴は約1時間にわたって緑青色からケリー(Kelly)グリーンに変化。その後めつきを続け、浴の試料を取り、銅含量について

00

は好ましくは監視する成分を含有しないエツタンジ剤の溶液であり、他方の溶液はエツタンジを停止する濃度で監視する成分を含有する。等量の増色剤を各溶液に、これらの2種類の間の色変化が容易に感知されるまで十分な量で、加える。

増色剤が溶液の外部に存在するとき、たとえば、フィルターを使用するとき、濃度を考慮しないが、同じガイドラインが適用される。結局、フィルターはある光学濃度を持ち、これにより監視する成分の濃度が選んだ前もつて決定したレベルをもつとき、容易に感知しうる色変化を生じさせる。

本発明による増色剤を用いる溶液中の監視する成分の濃度は、目視により、好ましくは濃度と相関関係をもつ色標準を用いて、決定できる。たとえば、図面の第7図に示す本発明の1つの態様において、増色剤を含有する溶液は、監視する成分の濃度に相互に關係する色変化の色域に近接する無色の目視管に連続して溶液の流れを辿すことによつて、監視できる。例示する黄色増色剤を含有する銅めつき溶液について、色表は背から種々の

00

商定する。銅含量は約2g/ℓ、すなわちそのもとの濃度の80モであることがわかる。

前記の銅めつき反応式に基づき、浴の使用の知識に基づいて、配合物をもとのレベルにもどすために必要な銅含量ならびにホルムアルデヒドおよび水酸化物の含量を決定できる。上で使用するめつき溶液に適切な補充配合物は次の通りである：

添加剤 ⁽¹⁾	補充に要する量	
	g/ℓ	モル/ℓ
硫酸銅5水和物	2	0.008
ホルムアルデヒド	10	0.033
水酸化ナトリウム	15	0.038

(1) 米国特許3,870,068に従い乾燥した補充剤として加える。液状補充剤について、体積生長の因子が含まれるであろう。

補充配合物はめつき反応の化学量論に厳格に従わず、むしろ銅対ホルムアルデヒドのモル比は1対2ではなくむしろ1対4であり、そして銅対水酸化ナトリウムのモル比は1対4ではなくむしろ1対5である。

00

実施例 2.

メタルオレンジの代わりにピラム (Pylam) オレンジ染料の0.1%の水溶液を10 ml/ℓ溶液で使用して、実施例1の手順を反復する。結果は実施例1で得られた結果と同様であるが、緑青色から緑への変化はメタルオレンジほど感知容易ではない。使用して同様な結果が得られる他の染料の例は黄染料 井5 および黄染料 井6 であり、これらを用いて得られる結果はピラムオレンジの場合と同様であるが、メタルオレンジの場合ほどよくない。

実施例 3.

クボシット (CUPOSIT) CP-74 と標示する銅めつき溶液の1ℓを調製し、8 mlのメタルオレンジの1%水溶液を加える。この溶液を使用して、実施例1の手順と同様に、エポキシ厚板をめつきすると、同等の結果が得られる。

実施例 4.

次の組成をもつ無電流ニッケルのつき溶液を調製する：

(4)

の濃度の80%である点まで希釈する。色標準をこの希釈における溶液でつくる。その後、希釈しない新しい試料を使用して、めつき溶液の色が色標準に合致するのに十分な時間ニッケルをめつきする。これには約50分間を要する。溶液の色が標準の色に合致する時点において、試料を取り、測定すると、65 g/ℓのニッケル、すなわち初めの濃度の81.5%を含有することがわかる。

実施例 6.

次のような組成をもつエッチング溶液をつくる：

硫酸 (50%)	200 ml
過酸化水素 (35%)	100 ml
フェノールスルホン酸	16 g
水	1ℓとする量

120°F (48.9°C) の温度において、上のエッチング剤は、3 インチ × 3 インチ (7.6 cm × 7.6 cm) の大きさの4枚の1.4 ミル (0.036 mm) の銅クラッドエポキシ支持体から、すべての銅を溶解し、約7.4 g/ℓの銅を含有する、外観が青色の溶液を生ずる。この溶液を同様な方法で使用して2組

(5)

硫酸ニッケル6水和物	35 g
ク亜リン酸ナトリウム	15 g
酢酸ナトリウム	15 g
ヨウ素酸カリウム	15 ppm
水酸化アンモニウム	pH 約9.5とする量
水	1ℓとする量

メタルオレンジの1%水溶液の8 mlを上記の溶液に加え、これにより色の変化がほんのわずかに生ずる。この溶液を使用して、実施例1におけるように、195°F (90.6°C) の温度において1時間エポキシ厚板をめつきする。使用の間、この溶液は青から緑に変わる。1時間めつきした後、この溶液の色はそれと色から実質的に変わる。1時間のめつき後、試料を取り、測定すると、6 g/ℓ溶液のニッケルを含有することがわかり、これはニッケルがそのもとの濃度の約75%に減少したことを示す。

実施例 5.

メタルオレンジを含有する実施例4の配合物を用い、試料を取り、水でニッケル含量がその初め

(6)

の4枚のエポキシクラッド支持体をエッチングして、約15 gの溶解銅を含有する溶液を形成する。

本発明に従い、メタルオレンジの1%水溶液の10 mlを新しいエッチング剤に加える。このエッチング剤は鮮明な赤に変わる (このエッチング剤のpHは低いため黄ではない)。次いでエッチング剤を使用して銅をエッチングし、そして周期的に試料採取し、そして溶解銅が15 g/ℓに到達するまで銅含量について測定する。使用の間、エッチング剤は銅が溶けるにしたがい、赤から赤味紫を経て紫に変わる。このエッチング剤の色に合致する色標準を、15 g/ℓの溶解銅含量において調製する。その後、メタルオレンジを含有する新しいエッチング剤を調製し、そして前述の方法でエッチング剤の色が色標準の色と合致するのに十分な時間銅をエッチングする。次いで試料を取り、測定すると、約14 g/ℓ溶液の銅を含有することがわかる。この時点において、エッチング剤は、たとえば、銅の電解めつきにより、銅を除去して更新し、そして新しい過酸化水素と硫

(7)

酸を用いて補充する。

4. [図面の簡単な説明]

第1図は、着色剤の吸収の結果としての色感知の図表である。

第2図は、黄色の着色剤、青-緑色の着色剤およびこれら2つの混合物の透過率曲線である。

第3図は、無電流銅めつき溶液の透過率曲線である。

第4図は、第3図の無電流銅めつき溶液の濃度を変化させた一連の透過率曲線である。

第5図は、黄色の着色剤の透過率曲線である。

第6図は、第4図の曲線と第5図の曲線の和である一連の透過率曲線である。

第7図は、成分の濃度を母液の色の関数として測定する1つの手段を要する。

第8図は、メタルオレンジの透過率曲線である。

特許出願人 シツプレー・カンパニー・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 湯 浅 義 三 (外2名)

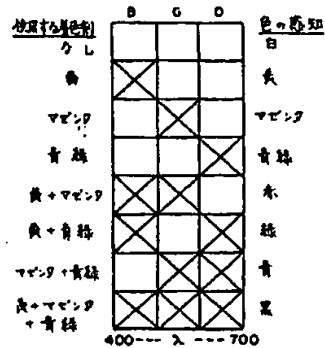


FIG. 1

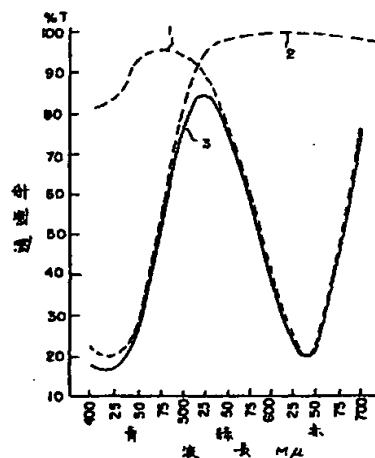


FIG. 2

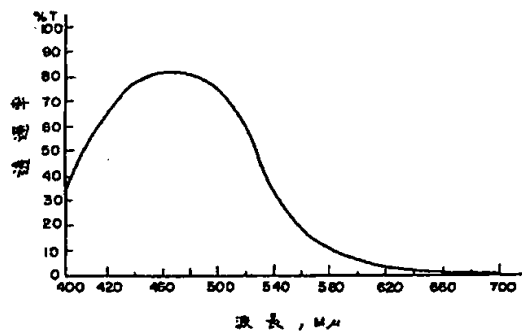


FIG. 3

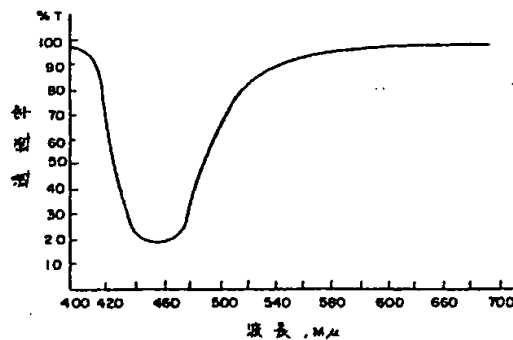


FIG. 5

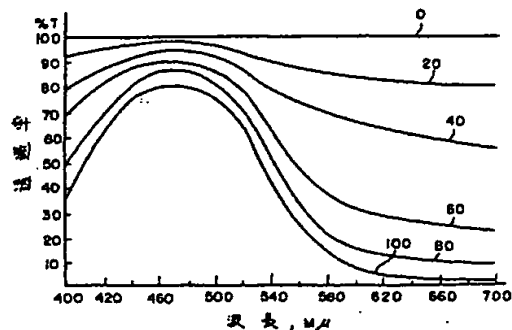


FIG. 4

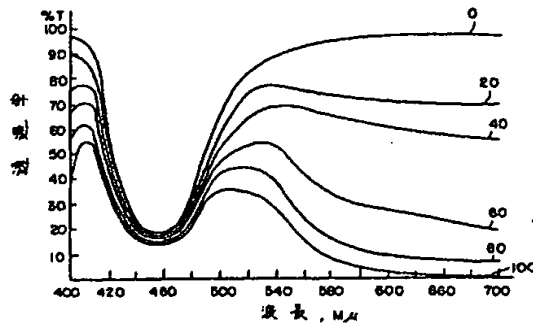


FIG. 6

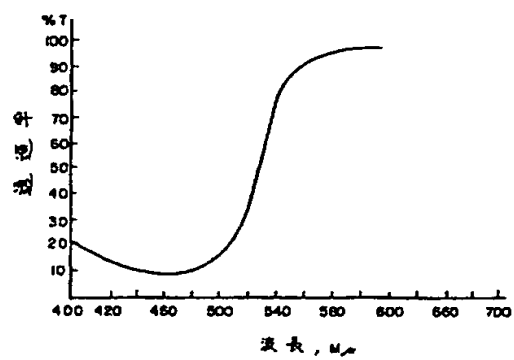


FIG.8

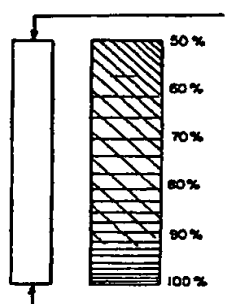


FIG.7